

Reinheitsprüfung phosphonathaltiger Antiscalants

Im Rahmen des **DVGW-F&E-Vorhabens W 201506** wurde die chemisch-analytische Charakterisierung von 24 technischen Antiscalantprodukten auf Phosphonatbasis vorgenommen. Der Beitrag erläutert die dabei durchgeführten Analysen und stellt die zentralen **Ergebnisse der Untersuchung** vor.

von: Dr. Oliver Happel, Dominic Armbruster, Dr.-Ing. Uwe Müller & Prof. Dr.-Ing. Heinz-Jürgen Brauch
(alle: TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser)

In zunehmendem Umfang wird bei der zentralen Enthärtung im Wasserwerk die Umkehrososetechnik eingesetzt. Um diesen Prozess ressourcen- und kosteneffizient zu gestalten, werden sogenannte Antiscalants in den Zulauf der Membrananlagen dosiert. Bei diesen handelt es sich meist um Produkte auf der Basis von organischen Phosphonsäuren, die mehrwertige Metallkationen (z. B. Calcium, Barium, Aluminium, Eisen) komplexieren und somit die Ausfällung schwerlöslicher Salze (z. B. Carbonate, Sulfate, Silikate, Fluoride) auf der Membran (Scaling) verhindern. In Abwesenheit von Komplexbildnern würde die konzentratseitige Aufkonzentrierung von Wasserinhaltsstoffen zur Überschreitung von Löslichkeitsprodukten führen; dadurch bedingte Kristallisationsprozesse könnten im Extremfall zur Zerstörung der Membranen führen. Derzeit sind verschiedene Phosphonsäuren verfügbar, die sich in ihrer chemischen Struktur und

damit auch in ihrer scaleinhibierenden Wirkung unterscheiden. Acht Phosphonsäuren (ATMP, EDTMP, HDTMP, DTPMP, HEMPA, HEDP, PBTC und MOMP) sind zur Trinkwasseraufbereitung gemäß der Liste der Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren unter § 11 der Trinkwasserordnung zugelassen. Die zulässige Zugabemenge beträgt maximal 5 mg/l, wobei in der gegenwärtigen Liste (Stand: Dezember 2017) noch keine weiteren Informationen zu Höchstkonzentrationen nach Abschluss der Aufbereitung, zu Reaktionsnebenprodukten oder sonstige Bemerkungen verzeichnet sind. Die Reinheitsanforderungen sind in der DIN EN 15040 [1] festgeschrieben; in der gegenwärtigen Wasserwerkspraxis werden häufig Antiscalantprodukte auf Basis der Wirkstoffe DTPMP und ATMP eingesetzt. Von den zur Trinkwasseraufbereitung zugelassenen Phosphonsäuren lassen sich ATMP, EDTMP, HDTMP, DTPMP und HEMPA

zur Gruppe der Aminomethylenphosphonsäuren zusammenfassen. Diese besitzen einen homologen Aufbau, der sich durch eine Aminkomponente beschreiben lässt (Ammoniak, Ethylendiamin, Hexamethyldiamin, Diethylentriamin, Ethanolamin), deren Stickstoffatome vollständig mit Methylenphosphonsäuregruppen ($R-CH_2-PO(OH)_2$) funktionalisiert sind. Die Alkylphosphonsäuren PBTC, HEDP und MOMP unterscheiden sich bezüglich ihrer Struktur jeweils deutlich von den Aminomethylenphosphonsäuren (Abb. 1).

Die Reinheitsanforderungen gemäß DIN EN 15040 orientieren sich im Wesentlichen an potenziellen anorganischen Verunreinigungen wie beispielsweise Arsen, Cyanid oder Quecksilber. Anforderungen bezüglich des Gehalts an organischen Verunreinigungen werden nicht gestellt. Detaillierte Informationen zu den Wirkstoffen in den Antiscalantprodukten sind

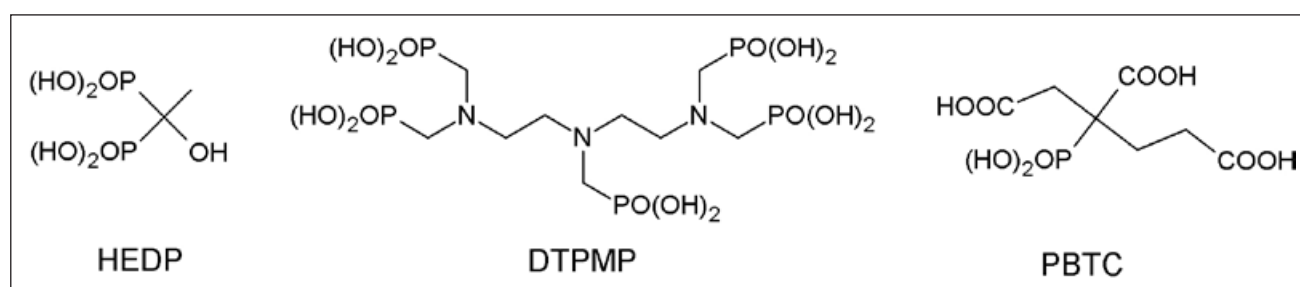


Abb. 1: Strukturen häufig eingesetzter Phosphonsäuren. DTPMP steht zudem stellvertretend für die Gruppe der Aminomethylenphosphonsäuren.

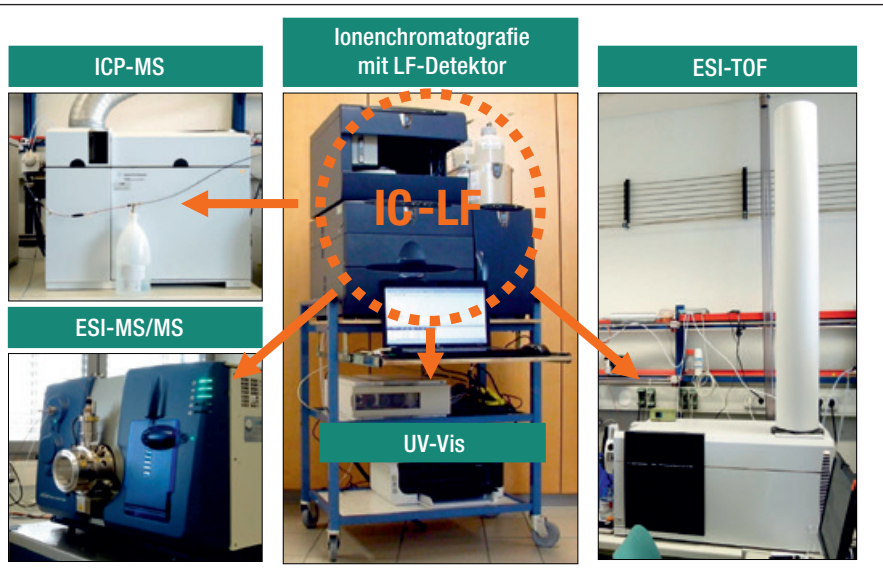


Abb. 2: Übersicht über die Analysengeräte, die zur qualitativen und quantitativen Charakterisierung von Phosphonaten eingesetzt werden. Der Ionenchromatograf (Mitte) kann wahlweise an unterschiedliche Detektoren gekoppelt werden: LF, UV-Vis, ICP-MS, ESI-TOF und ESI-MS/MS.

seitens der Hersteller nur in seltenen Fällen verfügbar. Durch systematische Untersuchungen am TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser wurde deutlich, dass DTPMP-haltige Produkte häufig neben dem nominalen Inhaltsstoff mehrere phosphororganische Verunreinigungen enthalten, die einen zweistelligen Prozentbetrag des Gesamtphosphorgehalts ausmachen können.

Bislang wurde allgemein davon ausgegangen, dass Phosphonsäuren durch Nanofiltrations- und Umkehrosomemembranen zurückgehalten werden und ausschließlich im Konzentrat vorliegen. Die Weiterentwicklung der analytischen Verfahren erlaubt jedoch mit immer größerer Empfindlichkeit auch Phosphonate bis in den Spurenstoffbereich nachzuweisen. Untersuchungen des TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser zeigten, dass Antiscalantwirkstoffe unter bestimmten Bedingungen Membranen passieren können. Um Aussagen darüber treffen zu können, ob auch Verunreinigungen von Antiscalantwirkstoffen die Membran passieren, mussten zunächst belastbare Erkenntnisse zur Reinheit der Antiscalantprodukte vorliegen und die entsprechenden analytischen Methoden entwickelt werden.

Rückstände von Phosphonaten können als Präkursoren auch zur Bildung von unerwünschten Nebenprodukten führen. Die Bildung von Glyphosat und AMPA bei der Ozonung von mit Aminomethylenphosphonsäuren dotiertem Leitungswasser wurde bereits beschrieben [2, 3]. Aktuelle Erfahrungen an Nanofiltrations- bzw. Umkehrosomoseanlagen zeigen, dass in Einzelfällen und unter bestimmten Bedingun-

gen nach der Desinfektion mit Chlor oder Chlordioxid AMPA nachweisbar ist (unveröffentlichte Ergebnisse), die Mechanismen dafür sind bislang ungeklärt. Die im aktuellen Forschungsvorhaben gewonnenen Erkenntnisse sollen als Grundlage für weiterführende Forschungen dienen.

In dem DVGW-Forschungsvorhaben wurden vor diesem Hintergrund umfassende Analysen auf die Haupt- und Nebenverbindungen von 24 Proben technischer Antiscalants durchgeführt, die in Nanofiltrations- bzw. Umkehrosomoseanlagen der öffentlichen Wasserversorgung eingesetzt werden. Dabei handelte es sich um 19 verschiedene Handelsprodukte, von denen in drei Fällen Mehrfachproben aus unterschiedlichen Produktionschargen vorlagen. Die Auswahl der Produkte deckt mehrheitlich die gegenwärtig in der öffentlichen Wasserversorgung eingesetzten Scaleinhibitoren ab und spiegelt somit die Situation in der Praxis gut wider.

Literaturstudie

Eine Literaturstudie zur Reinheit von Phosphonsäureprodukten lieferte eine überschaubare Anzahl an wissenschaftlichen Veröffentlichungen. Ausführlich beschrieben sind die synthesebedingten Nebenprodukte der Aminomethylenphosphonsäuren ATMP, EDTMP und DTPMP. Da die Verbindungen homolog aufgebaut sind und durch nahezu identische Verfahren hergestellt werden, sind die synthesebedingten Nebenprodukte gleichfalls homolog aufgebaut. Insbesondere bezüglich der Synthese von DTPMP wird eine verstärkte Neigung zur Bildung schwer abtrennbarer Nebenprodukte beschrieben [4].

Die Aminomethylenphosphonsäuren werden typischerweise durch Umsatz von Ammoniumchlorid bzw. einer längerkettigen Aminokomponente mit Phosphonsäure (H_3PO_3) und Formaldehyd im salzsauren wässrigen Medium erhalten. Dabei erfolgt die Einführung von Methylenphosphonsäuregruppen an den Stickstoffatomen. Die Ausbeuten dieses Verfahrens variieren zwischen 35 und 75 Prozent [4]. Bei den höhermolekularen phosphororganischen Synthesenebenprodukten handelt es sich um Strukturhomologe von geringerem Substitutionsgrad. Diese bestehen aus unterstituierten oder methylierten Aminomethylenphosphonsäuren, die den gleichen

Quelle: TZW; Foto: O. Happel

Aminkörper wie die Nominalverbindung aufweisen. Bei den untersubstituierten Derivaten handelt es sich um Synthesewischenprodukte, die aus einem unvollständigen Umsatz resultieren und noch freie Aminofunktionen besitzen. Diese unterscheiden sich von den methylierten Derivaten, die als Synthesenebenprodukte aufzufassen sind und in Folge einer irreversiblen Nebenreaktion entstehen. Durch unterschiedliche Substitutionsgrade und auch durch Kombinationen von Methyl- und Untersubstitution kann eine Reihe an verschiedenen Nebenprodukten auftreten. Besonders beim längerkettigen DTPMP, bei dem die Verunreinigungen in technischen Produkten häufig einen Anteil im deutlichen zweistelligen Prozentbereich ausmachen, macht sich dies bemerkbar. Aufgrund der verwandten chemischen Strukturen ist zu erwarten, dass die Verunreinigungen ähnliche Eigenschaften wie die Nominalverbindungen besitzen und auch als Komplexbildner fungieren.

Für PBTC und HEDP werden in der Literatur generell höhere synthesebedingte Reinheiten beschrieben. Bezüglich MOMP wurden keinerlei Angaben zu Verunreinigungen bzw. eines praktischen Einsatzes aufgefunden.

Entwicklung der Phosphonatanalytik

Zur Durchführung der quantitativen und qualitativen Charakterisierung technischer Antiscalantprodukte wurde eine Adaption der bereits durch [5] am TZW etablierten Anionenaustauschchromatografie in Verbindung mit dem induktiv gekoppelten Plasma und massenspektrometrischer Detektion (IC-ICP-MS) durchgeführt. Unter Einsatz der identischen Chromatografie wurde die Methode um die Detektion mit Elektrosprayionisation und Flugzeitmassenspektrometrie (IC-ESI-TOF) erweitert. In **Abbildung 2** sind die zur qualitativen und quantitativen Bestimmung von Phosphonsäuren eingesetzten Analysegeräte abgebildet.

Die IC-ICP-MS-Kopplung erlaubt die Messung der Komplexbildner im Spurenbereich, wobei ausschließlich der Phosphorgehalt einer Verbindung detektiert wird. Mit dieser Methodik sind keine Aussagen zum Molekulargewicht der Phosphonate bzw. unbekannter Verbindungen möglich. Somit kann die Identifizierung nur über die Retentionszeit im Vergleich mit Referenzsubstanzen erfolgen. Als Vorteil der ICP-MS-Detektion ist die substanzunabhän-

gige Empfindlichkeit des Phosphorsignals herauszustellen, über die indirekte Quantifizierungen auch von solchen phosphorhaltigen Verbindungen, zu denen keine Standards vorliegen, möglich sind.

Durch die erfolgreiche Kopplung der IC-Trennung mit einem ESI-TOF-Detektor wurde es möglich, die exakten Massen der Analytmoleküle zu bestimmen und in Verbindung mit dem substanzspezifischen Isotopenmuster eine Identifizierung vorzunehmen. Die Messdaten können auf das Vorliegen von bekannten Verbindungen durchsucht werden; alternativ lassen sich für unbekannte Substanzen Vorschläge für Summenformeln generieren bzw. vermutete Summenformeln auf Plausibilität überprüfen. Da sich organische Moleküle in der ESI-Quelle unterschiedlich gut ionisieren lassen, kann aus der erhaltenen Signalhöhe nicht – analog der ICP-MS-Detektion – auf deren Stoffgehalt geschlossen werden. Aus diesem Grund kann mit einem ESI-TOF-Detektor zwar das Vorhandensein eines Moleküls bewiesen, jedoch ohne eine Vergleichsmessung mit einem Referenzstandard praktisch keine Aussage zur Konzentration getroffen werden. In **Abbildung 3** sind die komplementären Funktionen beider Analysemethoden gegenübergestellt.

Durch die Kombination der unter Anwendung beider Detektionsmethoden erhaltenen Messergebnisse wurde die qualitative und quantitative Erfassung der Komponenten technischer Phosphonsäuren möglich. Die während der Literaturstudie gewonnenen Kenntnisse über zu erwartende Verunreinigungen technischer

Abb. 3: Komplementäre Funktionen der ICP-MS- und ESI-TOF-Detektoren

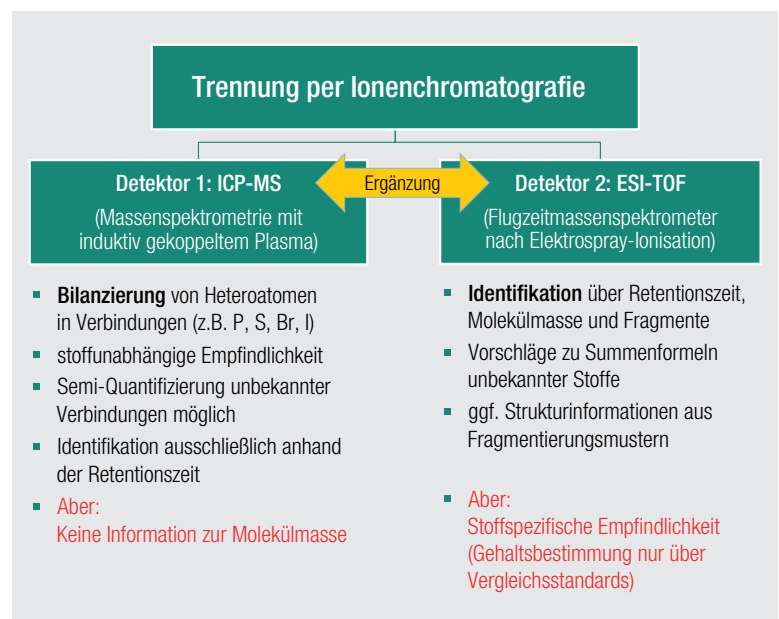
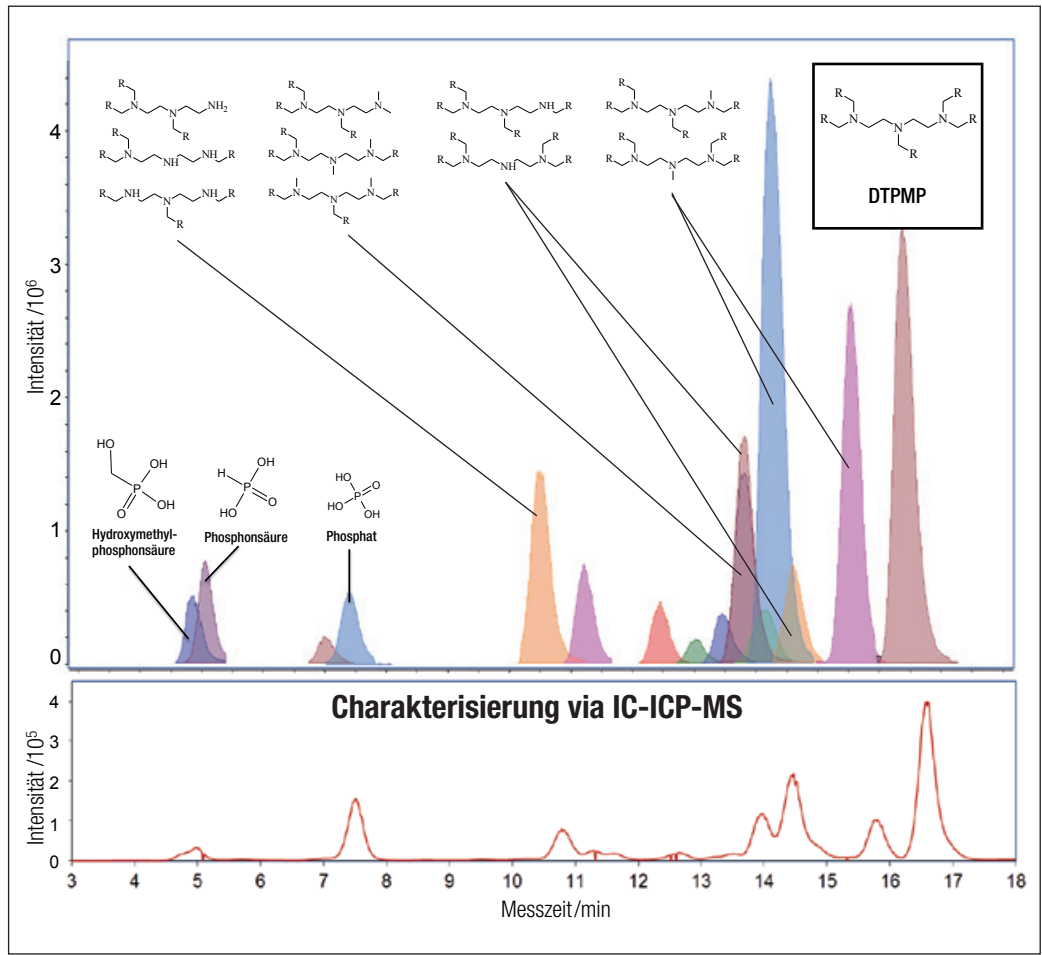
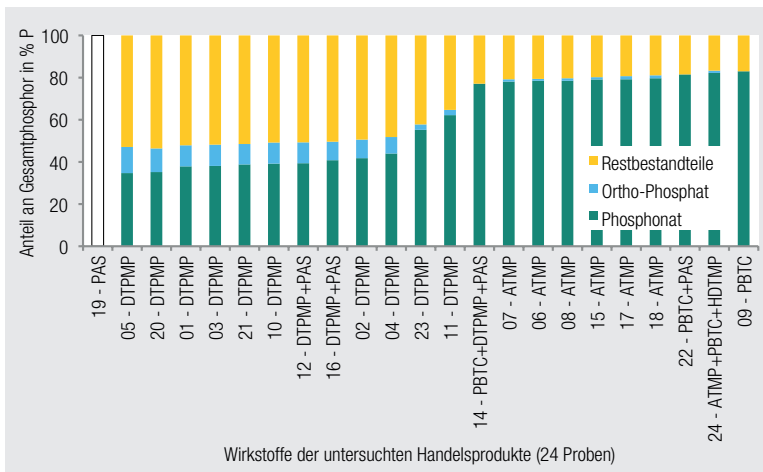


Abb. 4: Chromatogramme zur Charakterisierung eines technischen DTPMP-Produkts mittels IC-ESI-TOF- (Identifikation der Analyten; oben) und IC-ICP-MS-Analytik (Quantifizierung der phosphorhaltigen Bestandteile; unten); $R = PO_3H_2$



Quelle: TZW

Abb. 5: Zusammensetzung der Handelsprodukte nach dem Gehalt von Nominalwirkstoff, Ortho-Phosphatgehalt und den phosphorhaltigen Restbestandteilen. PAS = Polyacrylsäure; diese wurde bei der Quantifizierung der phosphorhaltigen Bestandteile nicht erfasst.



Quelle: TZW

Phosphonate erlaubte die nahezu vollständige Zuordnung der bei der Analyse von technischen DTPMP-Produkten detektierten Signale und ermöglichte in der Folge eine Bilanzierung der Nominalverbindungen und phosphorhaltigen Verunreinigungen.

Ergebnisse

Durch den parallelen Einsatz der beiden analytischen Verfahren (IC-ICP-MS und IC-ESI-TOF) gelang es im Rahmen des Forschungsvor-

bens, den Hauptteil der phosphorhaltigen Verbindungen auf Einzelstoffe zurückzuführen. Hierbei zeigte sich, dass bei Handelsprodukten auf Basis von DTPMP der Wirkstoffanteil lediglich etwa die Hälfte an den phosphorhaltigen Verbindungen ausmacht; in dieser Betrachtung sind noch nicht einmal die nicht-phosphorhaltigen Inhaltsstoffe erfasst. Somit sind im Mittel mehr als die Hälfte der Substanzen in DTPMP-Produkten unerwünschte Bestandteile. Der Reinheitsgrad dieser Handelsprodukte liegt wesentlich tiefer, als dies aus den bisherigen Erfahrungen oder den bestehenden Vorgaben für die Produktreinheit erwartet wurde.

Als Beispiel sind die Chromatogramme eines DTPMP-Produkts mittels ESI-TOF- und ICP-MS-Detektion aufgeführt (Abb. 4). Die Nominalverbindung DTPMP eluiert bei einer Retentionszeit von 16,5 Minuten. Davor eluieren zahlreiche Syntheseebenenprodukte, die mittels IC-ESI-TOF-Analyse identifiziert und durch den Abgleich mit den IC-ICP-MS-Daten quantifiziert wurden.

Als ein Resultat des Forschungsvorhabens vermittelt **Abbildung 5** eine Übersicht über die durchschnittlichen Anteile der Nominalver-

derung am Gesamtphosphorgehalt in den untersuchten Produkten. Aus dem Diagramm geht deutlich hervor, dass die Nominalverbindung in DTPMP-basierten Produkten häufig nur ca. 40 Prozent (Nr. 5, 20, 1, 3, 21, 10, 2 und 4), in zwei Fällen auch 55 Prozent und 62 Prozent (Nr. 23 und 11) Anteil am Gesamtphosphorgehalt ausmacht. Das bedeutet für diese Proben, dass es sich bei etwa der Hälfte der identifizierten, phosphorhaltigen Einzelstoffe um undeclared Nebenbestandteile handelt. Im Gegensatz dazu enthielten die Produkte auf Basis der Wirkstoffe ATMP oder PBTC deutlich weniger unerwünschte Nebenbestandteile: In diesen Proben erreichte der Wirkstoffanteil etwa 80 Prozent und war somit etwa doppelt so hoch wie in der Mehrzahl der DTPMP-Produkte. Bei den Phosphonsäure-Mischprodukten mit den laufenden Nummern 14 und 24 wurden die Konzentrationen der Phosphonate addiert und in der Grafik als Summenkonzentration Phosphonat angegeben.

Durch die erfolgreiche Synthese von isotopenmarkierten Verbindungen stehen inzwischen alle bei der Trinkwasseraufbereitung eingesetzten Phosphonate als interne Standards zur Verfügung. Die weiterführende Methodenentwicklung durch Kopplung der IC mit empfindlicher Tandem-MS-Detektion ermöglicht die Quantifizierung von Phosphonaten aus Permeaten und Trinkwasser bis zu einer Bestimmungsgrenze von 0,1 µg/l.

Zusammenfassung und Ausblick

Durch Kombination der etablierten IC-ICP-MS-Analytik mit der Detektion durch hochauflösende Flugzeitmassenspektrometrie (IC-ESI-TOF) wurde eine analytische Methode etabliert, die die Identifizierung und Quantifizierung von phosphororganischen Bestandteilen technischer Antiscalants ermöglicht. Damit konnten mehr als 90 Prozent der phosphororganischen Verunreinigungen aus technischen Antiscalantprodukten analytisch erfasst werden. Die neu etablierte Analysenmethode wurde in

der Folge auf 24 Antiscalantprodukte angewendet, welche entweder in Wasserwerken bereits zum Einsatz kommen oder möglicherweise in Zukunft eingesetzt werden. Für jedes der Produkte wurde ein detailliertes Datenblatt für die Wasserwerkspraxis erstellt. Jedes dieser Blätter enthält die genaue Zusammensetzung des Antiscalantproduktes in Hinblick auf Wirkstoff und Verunreinigungen und bildet damit eine Hilfestellung für die Planung und den Betrieb von Umkehrosioseanlagen.

Synthesebedingte Nebenprodukte treten bezüglich Anzahl und relativem Mengenanteil insbesondere in Antiscalantprodukten auf Basis der Phosphonsäure DTPMP auf; besonders unerwünschte Verunreinigungen wie AMPA wurden hingegen verstärkt in Produkten mit der Phosphonsäure ATMP nachgewiesen. Verunreinigungen aus Antiscalantprodukten sollten durch intakte Umkehrosiosemembranen jedoch mit einem ausreichenden Wirkungsgrad zurückgehalten werden.

Antiscalantwirkstoffe, die im Feed naturgemäß in höheren Konzentrationen im Vergleich zu den Verunreinigungen vorliegen, können prinzipiell auch intakte Membranen passieren – dies wurde bei Untersuchungen des TZW an Pilotanlagen und an einzelnen großtechnischen Anlagen nachgewiesen. Unter welchen Bedingungen das Vorliegen sehr geringer Restkonzentrationen von Antiscalantwirkstoffen im Permeat von Membrananlagen für die Wasserwerkspraxis bedeutsam ist, müssen künftige Forschungsarbeiten zeigen.

Die Kombination von Antiscalants mit Nanofiltrationsmembranen, die naturgemäß einen geringeren Rückhalt aufweisen als Umkehrosiosemembranen, erscheint nach diesen Erkenntnissen jedoch nicht zielführend.

Weitergehende Informationen sowie die Ergebnisse einer umfangreichen Literaturrecherche zu dieser Thematik wurden in der TZW-Schriftenreihe Band 78 [6] veröffentlicht. ■

Literatur

- [1] DIN EN 15040, Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch - Antiscalants für Membranen - Phosphonsäuren und deren Salze; Deutsche Fassung EN 15040, 2014.
- [2] Klinger, J., Lang, M., Sacher, F., Brauch, H.-J., Maier, D., Worch, E.: Formation of Glyphosate and AMPA During Ozonation of Waters Containing Ethylenediaminetetra (methylene phosphonic acid), The Journal of the International Ozone Association 1998, 20(2):99-110, DOI:10.1080/01919519808547279.
- [3] Klinger, J., Sacher, F., Brauch, H.-J.: Bildung von Glyphosat und AMPA bei der Ozonung: Ein Problem für die Wasserwerke?, Vom Wasser 2000, 94:149-159.
- [4] Voigt, W., Winkler, A., Kreher, T., Liebsch, S., Rudolph, C.: Verfahren zur Herstellung hochreiner Aminoalkylenphosphonsäuren. DE 102014210378, 2015.
- [5] Schmidt, C. K., Raue, B., Brauch, H.-J., Sacher, F.: Trace-level analysis of phosphonates in environmental waters by ion chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry, International Journal of Environmental Analytical Chemistry 2013, 94(4):385-398, DOI 10.1080/03067319.2013.831410.
- [6] TZW-Schriftenreihe Band 78 (ISSN 1434-5765): Happel, O., Armbruster, D., Müller, U.: Verhalten von Phosphonaten als Antiscalants bei der Membranfiltration, Abschlussbericht zum DVGW-F&E-Vorhaben W 201506, DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW), Karlsruhe, 2017.

Die Autoren

Dr. Oliver Happel ist wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Abteilung Analytik und Wasserbeschaffenheit am DVGW-Technologiezentrum Wasser.

Dominic Armbruster, M.Sc. ist wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Abteilung Analytik und Wasserbeschaffenheit am DVGW-Technologiezentrum Wasser.

Dr.-Ing. Uwe Müller ist Mitarbeiter der Abteilung Technologie und Wirtschaftlichkeit am DVGW-Technologiezentrum Wasser.

Prof. Dr.-Ing. Heinz-Jürgen Brauch ist Abteilungsleiter der Abteilung Analytik und Wasserbeschaffenheit am DVGW-Technologiezentrum Wasser.

Kontakt:

Dr. Oliver Happel
DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW)
Karlsruher Str. 84
76139 Karlsruhe
Tel.: 0721 9678-155
E-Mail: oliver.happel@tzw.de
Internet: www.tzw.de